

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 82101612.8

⑮ Int. Cl.³: D 01 F 2/16, D 06 L 3/12

⑭ Anmeldetag: 03.03.82

⑯ Priorität: 14.03.81 DE 3109828

⑰ Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

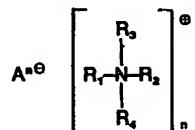
⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.82
Patentblatt 82/38

⑳ Erfinder: Eckstein, Udo, Dr., Morgengraben 2,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Hörmie, Reinhold, Dr., Hufelandstrasse 42,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Koll, Jochen, Am Telegraf 40,
D-5068 Odenthal 3 (DE)
Erfinder: Mölls, Hans-Heinz, Dr., Max Beckmann
Strasse 29, D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: Schäfer, Günter, Zehntweg 46,
D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)
Erfinder: Thiedel, Hans, Dr., Tempelhoferstrasse 66,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: AT CH DE FR GB IT LI

㉒ Weisstönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern.

㉓ Aufhellersalze der Formel



worin

A das Anion eines anionischen Celluloseweichtöners
R₁ Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,
R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder R₅, oder gemeinsam
unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden,
und

n 1 oder 2 bedeuten,
sind sowohl säure- als auch alkalistabil und eignen sich
deshalb hervorragend zur Einarbeitung in Spinnmassen für
die Herstellung von Celluloseregeneratfasern.

EP 0 060 439 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen K/bo/c

**WeiStönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von
Celluloseregeneratfasern**

Bei der Spinnfärbung von künstlichen Cellulosefasern unterliegen die verwendeten Farbstoffe den vielfältigsten chemischen Beanspruchungen, die in dieser ungewöhnlichen Kombination bei keinem anderen Färbeverfahren gegeben sind. Beispielsweise müssen die Farbstoffe im hohen Maße sowohl säure- als auch alkalibeständig sein, um die Behandlung in den diversen Spinnbädern unbeschadet zu überstehen.

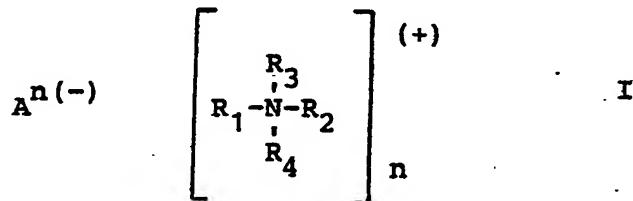
Aus diesem Grunde werden bislang für diese Spinnfärberei fast ausschließlich Pigmente als Farbkörper eingesetzt. WeiStöner zur Spinnfärbung von Celluloseregeneratfasern haben sich hingegen bisher nicht am Markt durchsetzen können. Die üblichen BaumwollweiStöner versagen hier völlig, da sie den oben erwähnten drastischen Be-anspruchungen nicht gewachsen sind.

Daher ist bereits vorgeschlagen worden (vgl. DE-PS 1 096 321 = GB-PS 815 742), wasserlösliche Cellulose-aufheller durch Umsetzung mit polymeren Aminen zu verlacken und die dabei gewonnenen wasserunlöslichen

Aufhellungsmittel in Spinnmassen zur Herstellung von weißgetönten Cellulosekunstfasern einzuarbeiten.

Es zeigte sich indessen, daß diese Aufhellerlacke zwar säure- und alkalistabil sind, jedoch nur unbefriedigende Aufhelleffekte liefern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man Cellulosegeneratfasern nach der Spinnfärbemethode ohne die genannten Nachteile weißtönen kann, wenn man Spinnmassen einsetzt, die in Wasser praktisch unlösliche niedermolekulare (d.h. keine polymeren Gruppen enthaltende) Aufhellersalze der Formel



enthalten,

worin

15 A das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners,

R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

20 R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder R_1 , oder je 2 bzw. 3 dieser Reste gemeinsam unter

Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und
n eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

5 Geeignete Heterocyclen, die durch 2 der Reste R_2 - R_3 gebildet werden können, sind gesättigte 5- oder 6-gliedrige Typen, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin u.a.

Geeignete Heterocyclen, die durch 3 dieser Reste gebildet werden können, sind gesättigte Typen, insbesondere Pyridin.

10 Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1-20 C-Atomen die durch CN, OH, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylcarbonylamino substituiert sein können.

Geeignete Alkenylreste sind insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen.

Geeignete Aralkylreste sind Phenyl- C_1 - C_3 -alkylreste.

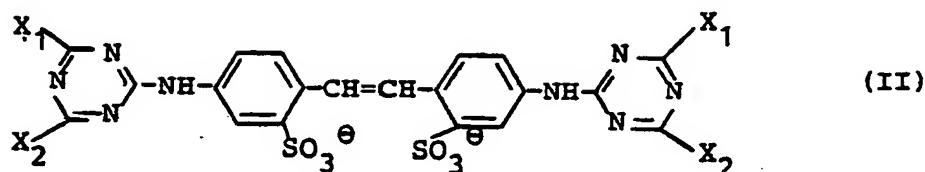
15 Geeignete Arylreste sind Phenylreste, die durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein können.

Geeignete Cycloalkylreste sind vor allem Cyclohexylreste.

Unter "Halogen" wird vorzugsweise Cl und Br verstanden.

20 Geeignete Celluloseweißtöner, von denen sich der Rest A ableitet, sind Bistriazolylstilben-, Bistilben- und vor allem Bistriazinylaminostilben-disulfonsäuren.

Beispiele für geeignete Reste A sind solche der Formel

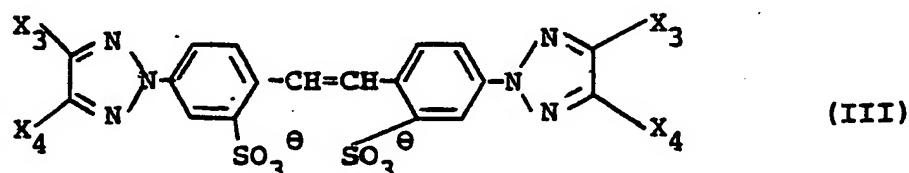


worin

5 X_1 Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino,
Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-
propylamino, Di-(2-hydroxy-ethyl)amino, Di-(2-Hy-
droxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino, Morpho-
lino, Anilino, Chloranilino, Sulfoanilino, Methyl-
anilino oder Disulfoanilino und

10 X_2 Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor
oder X_1 bedeuten,

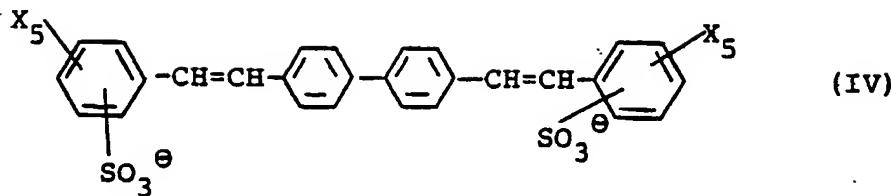
sowie solche der Formel



worin

15 X_3 und X_4 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Phenyl oder
Sulfophenyl bedeuten,

sowie der Formel

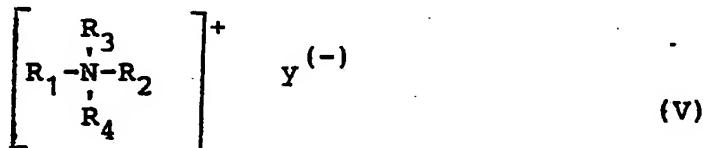


worin

X_5 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

5 Bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man optische Aufheller gemäß den Formeln II- IV als Sulfonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, insbesondere deren Alkalosalzen, mit niedermolekularen basischen Stickstoffverbindungen

10 der Formel V



worin Y ein farbloses, nichtfluoreszierendes Anion oder $\text{OH}^{(-)}$ bedeutet, umsetzt.

15 Die Umsetzung erfolgt in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Glykol, Glykollmethylether, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid bei Temperaturen von 20°C bis zur Rückflußtemperatur des entsprechenden

20 Lösungsmittel.

Die so erhaltenen schwerlöslichen Aufhellersalze können direkt oder nach vorheriger Feinmahlung oder Flüssigformierung als Aufhellungsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können wie folgt hergestellt werden:

Die Preßkuchen und/oder Pulver werden nach Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes und gegebenenfalls Wasser unter 5 starken Röhren homogenisiert. Danach kann eine Erhöhung der Menge des oberflächenaktiven Stoffes, gegebenenfalls auf die gesamte, für die Stabilität der Dispersion benötigte Menge erfolgen.

Die erhaltene Suspension wird dann vorzerkleinert 10 und naßgemahlen.

Die Vorzerkleinerung kann über Stein- oder Zahnkolloidmühlen erfolgen.

Die anschließende Naßzerkleinerung kann in Kolloid-Schwing-, Kegel- und Vibromühlen sowie in Dissolvern 15 oder in Sub-Mikron-Disperser erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch kontinuierliche Rührwerksmühlen mit Mahlkörpern, vorzugsweise solche aus SiO_2 von 0,2-5 mm Durchmesser verwendet.

Nach der Mahlbehandlung können gegebenenfalls noch 20 weitere Mengen oberflächenaktiven Stoffe oder auch hydrotrope Substanzen wie z.B. Ethylenglykol oder Glycerin, Konservierungsmittel, Netzmittel, Entschäumer und/oder Wasser zugegeben werden, soweit dies nicht schon zu einem früheren Zeitpunkt z.B. vor der Mahlung 25 erfolgte.

Eine weitere Möglichkeit die erfindungsgemäßen in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufhellungsmittel und ihre

Dispersionen herzustellen stellt die Kombination des Reaktions- und Mahlvorganges dar:

Dazu werden die Alkalosalze der Aufheller gemäß Formel II-IV zusammen mit den basischen Stickstoffverbindungen der Formel V sowie Wasser und oberflächenaktive

5 Stoffe nach Homogenisierung und Vorzerkleinerung naßzerkleinert.

Die vollständige Reaktion der Aufhellersalze II-IV mit den basischen Stickstoffverbindungen V findet dabei im 10 Mahlapparat, vorzugsweise in einer kontinuierlichen Rührwerksmühle mit SiO_2 -Mahlkörpern statt.

Die nach den beiden Verfahren hergestellten, erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten 1-25 %, vorzugsweise 5 - 20 % der erfindungsgemäßen in Wasser schwer- bzw. 15 unlöslichen Aufhellersalze, 1-50 %, vorzugsweise 5-20 % oberflächenaktive Stoffe, 0-15 % Konservierungsmittel und Wasser, wobei ein Teil des Wassers durch hydro-trope Substanzen ersetzt werden kann (% = Gewichtsprozent).

20 Als oberflächenaktive Stoffe kommen alle üblichen, kationischen und nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffe in Betracht, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 334 769, Seiten 8-10 (entspricht GB-PS 1 417 071) beschrieben sind.

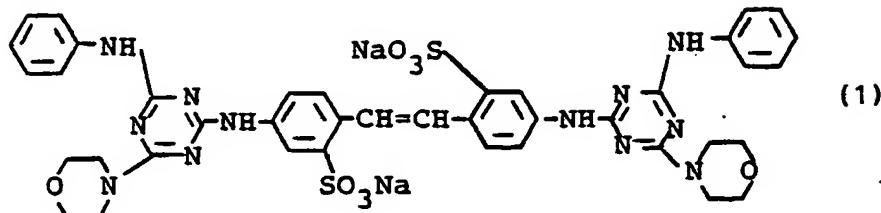
25 Bevorzugt werden nichtionogene Tenside eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen in gelösten oder feinverteilten Zustand eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie eignen sich zum Weißtönen von natürlichen und synthetischen Spinnmassen,
5 insbesondere von Celluloseregeneratfasern wie Reyon und Zellwolle, die zu gewebten und ungewebten Materialien (Vliese) verarbeitet werden kann. Sie eignen sich ferner auch zur Aufhellung von Kunststoffen, wie Polyvinylchlorid, Polyethylen und Polycarbonat,
10 sowie von Papierstreichmassen.

Die Einsatzmenge der Verbindungen I richtet sich nach dem angestrebten Aufhelleffekt. Im allgemeinen genügen 0,01-0,5 Gew.-Prozent reiner Wirksubstanz (bezogen auf das aufzuhellende Fasermaterial).

Beispiel 1

10 g des optischen Aufhellers der Formel



und 10 g Benzyl-n-dodecyldimethylammoniumchlorid werden

5 in 100 ml Wasser 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Danach wird bei ca. 60°C abfiltriert und mit 60°C warmen Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 14,5 g des quartären Ammoniumsalzes des opt. Aufhellers der obigen Formel vom Schmelzpunkt: 258-259°C, das in 10 n-Butanol umkristallisiert werden kann. Die Substanz ist in Wasser unlöslich und zeigt eingearbeitet in Viskosespinnmassen auf der Faser hervorragende Weißeffekte.

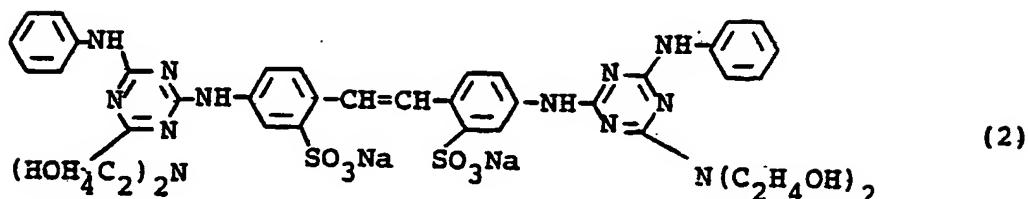
Beispiel 2

15 Auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 beschrieben wird der Aufheller der Formel (1) mit 7,5 g Benzyl-dimethyl-phenylammoniumchlorid umgesetzt. Man erhält 12,2 g hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt: 259-260°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

20 Die Substanz ist in Wasser praktisch unlöslich und zeigt in Viskose eingearbeitet hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 3

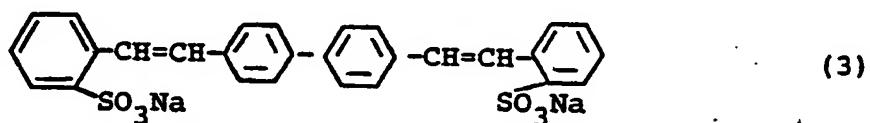
9,6 g des opt. Aufhellers der Formel



werden mit 6 g Benzyl-dimethyl-phenylammoniumchlorid
5 in 200 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren bei ca. 50-60°C und Trocknen i.Vak. liefert 8 g hellgelbes Kristallpulver vom Schmp.: 212-215°C, das aus n-Butanol umkristallisiert werden kann. Brillante Weißeffekte auf Reyonfasern.

10 Beispiel 4

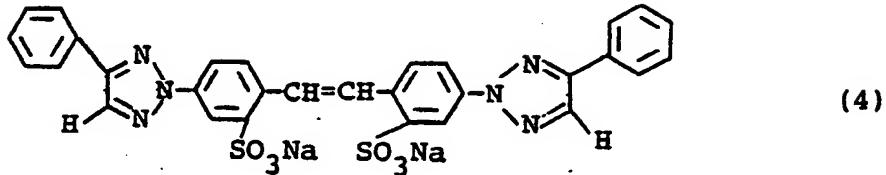
6 g des Aufhellers der Formel



werden mit 10 g Benzyldodecyl-dimethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. liefert 10,3 g fast farblose Kristalle vom Schmp.: 268-270°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

Beispiel 5

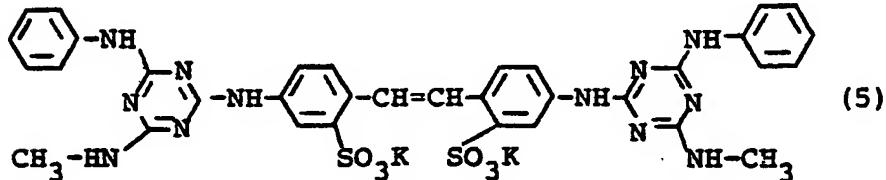
7 g des opt. Aufhellers der Formel



5 werden mit 10 g Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid in 120 ml Dimethylformamid 2 Stunden am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen auf 10°C abfiltriert. Man erhält 8,7 g hellgelbe Kristalle vom Schmp.: 182-184°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

Beispiel 6

10 8,5 g des optischen Aufhellers der Formel



15 werden in 100 ml Wasser gelöst und dann mit 10 g Benzyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Absaugen liefert 13 g gelbliche Kristalle vom Schmp.: 224-226°C, die aus Ethylenglykol umkristallisiert werden können.

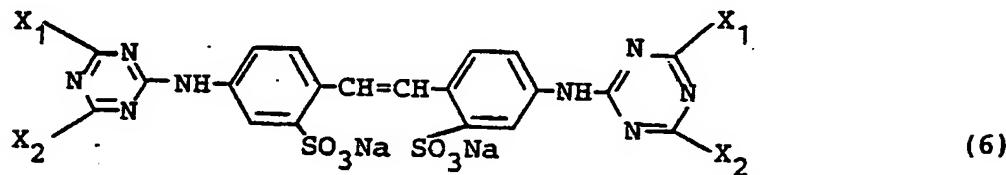
Beispiel 7

10 g des optischen Aufhellers der Formel (1) und 3 g Triethylaminhydrochlorid in 150 ml Wasser werden 1 Std.

am Rückfluß erhitzt, abgekühlt und abfiltriert. Gelbliche Kristalle, die aus Methylglykol umgelöst werden können.

Beispiel 8

5 Auf die gleiche Weise, wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben, erhält man weitere schwerlösliche quartäre Ammoniumsalze von opt. Aufhellern, die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



10 mit Ammoniumsalzen der Formel



erhalten werden können.

Die folgende Tabelle enthält die Reste der verwendeten Ausgangsverbindungen (6) und (7).

Nr.	x_1	x_2	R_1	R_2
8	OCH_3	$N(C_2H_4OH)_2$	CH_3	CH_3
9	OCH_3	$NH(CH_2CH_2SO_3Na)$	CH_3	CH_3
10	$NH-C_6H_5$	$NH(C_2H_4OH)$	CH_3	C_6H_5
11	$NH-C_6H_5$	$NH(C_2H_4OH)$	CH_3	$CH_2-C_6H_5$
12	$NH-C_6H_5$	$NH CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	$C_{12}H_{25}$
13	$NH-C_6H_5$	$NH C_2H_5$	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$
14	$NH-\textcircled{O}-$ SO_3Na	$N(C_2H_4OH)_2$	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$
15	NH_2	NH_2	$CH_2-C_6H_5$	$C_{14}H_{29}$
16	OCH_3	$NCH_3(C_2H_4OH)$	CH_3	$C_{12}H_{25}$
17	NH_2	$NH-C_5H_5$	$CH_2-C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$
18	$NH-C_6H_5$	$NH-C_2H_5$	C_6H_5	$C_{12}H_{25}$
19	$NH-C_6H_5$	$NH(C_2H_4OH)$	$C_2H_4-C_6H_5$	$C_2H_4-C_6H_5$
20	$NH-C_6H_5$	$NCH_3(C_2H_4OH)$	CH_3	$C_2H_4-C_6H_5$

Beispiel 9

20 g des nach Beispiel 1 hergestellten in Wasser unlöslichen Aufhellersalzes werden zusammen mit 20 g Emulgator W und 60 g Wasser homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird dann bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende stabile Dispersion ist leicht in die Spinnmassen einzuarbeiten und zeigt ebenfalls auf der versponnenen Faser hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 10

16 g des opt. Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 12,8 g Benzylidimethyl-phenyl-ammoniumchlorid, 16 g Emulgator W und 55,2 g Wasser unter Röhren homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur und 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert. Die resultierende, stabile Dispersion ist leicht in die Spinnmasse einzuarbeiten und zeigt auf der versponnenen Faser hervorragende Weißeffekte.

Beispiel 11

16 g des optischen Aufhellers der Formel 1 aus Beispiel 1 werden mit 16 g Benzyl-dodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 16 g Emulgator W und 52 g Wasser unter Röhren homogenisiert und mit einer Zahnkolloidmühle vorzerkleinert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur mit 4 Durchgängen in einer Perlmühle naßzerkleinert.

Beispiel 12

In gleicher Weise wie in Beispiel 9 beschrieben lassen sich die in Wasser schwer- bzw. unlöslichen Aufheller-
5 salze der Beispiel 4, 5 und 6 sowie die im Beispiel 8 beschriebenen Verbindungen (8) - (20) zu stabilen Dis-
perssionen formieren.

Beispiel 13

In gleicher Weise wie in den Beispielen 10 und 11 be-
10 schrieben, lassen sich auch die in Beispiel 8 beschrie-
benen Ausgangsprodukte (8) - (20) umsetzen und zu sta-
bilen Dispersionen formieren.

Beispiel 14

1 kg Viskose (als Xanthogenat in Natronlauge gelöste
7 %ige Cellulose) wird mit 1,2 % der gut geschüttelten
15 Dispersion (16 %ig bezogen auf Wirkstoff), deren Her-
stellung im Beispiel 9 oder 11 beschrieben ist, ver-
setzt; es wird 6 Min. gut gerührt (70 U/Min), bei ca.
200 Torr während 60 Min. entlüftet und dann in ein
Koagulationsbad, bestehend aus Schwefelsäure (8 %), Na-
20 triumsulfat (16 %) und Zinksulfat (3 %), abgesponnen
und in üblicherweise aufgearbeitet. Eine Beeinflussung
der Spinnbäder konnte weder in sauren noch im alka-
lischen Bereich festgestellt werden.

Ein Vergleich der Aufhellung mit äquivalenten Mengen
25 der Ausgangsverbindung (1) zeigt, daß man mit den ge-
fällten quartären Ammoniumsalz höhere Weißgrade bekommt.

0060439

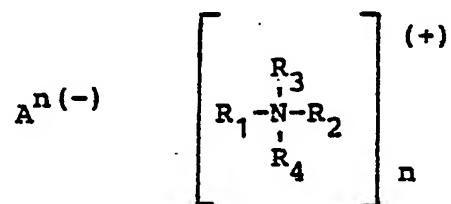
- 16 -

In gleicher Weise kann auch die entsprechende Menge des reinen Wirkstoffes aus Beispiel 1 eingesetzt und versponnen werden.

Le A 20 923

Patentansprüche

1) Weißtönerhaltige Spinnmassen zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Wasser praktisch unlösliche niedermolekulare Aufhellersalze der Formel



enthalten, worin

A das Anion eines hochaffinen anionischen Celluloseweißtöners

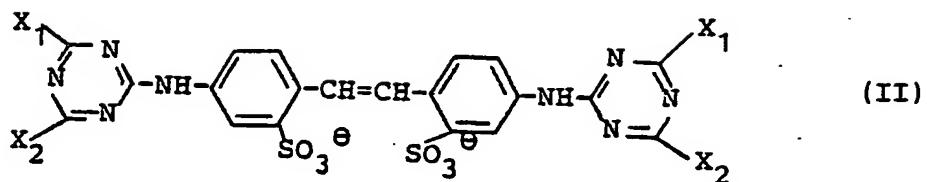
10 R₁ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,

R₂, R₃ oder R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₁, oder je 2 bzw. 3 dieser Reste gemeinsam unter Einschluß des N-Atoms einen Heterocyclus bilden, und

15 n eine ganze Zahl > 0 bedeuten.

2) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

A für einen Rest der Formel



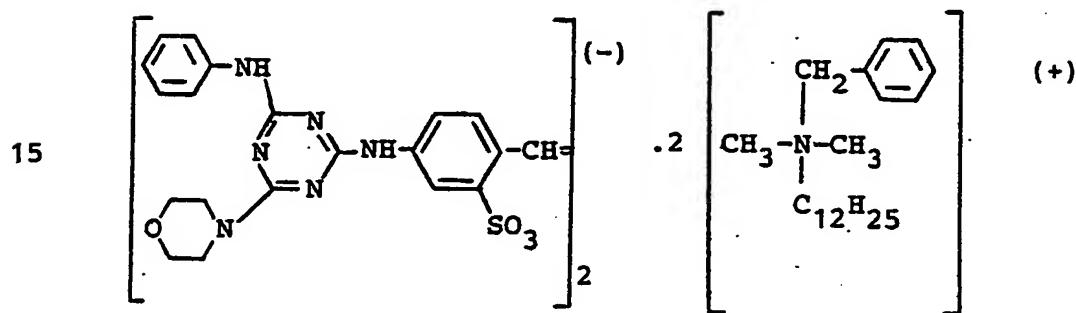
worin

5 X_1 Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino,
Diethylamino, 2-Hydroxy-ethylamino, 3-Hydroxy-
propylamino, Di(2-hydroxy-ethyl)amino, Di(2-
Hydroxy-propyl)amino, 2-Sulfo-ethylamino,
Morpholino, Anilino, Chloranilino, Sulfoani-
lino, Methylanilino oder 2-Disulfoanilino und

10 X_2 Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Methoxyethoxy, Chlor
oder X_1 bedeuten,

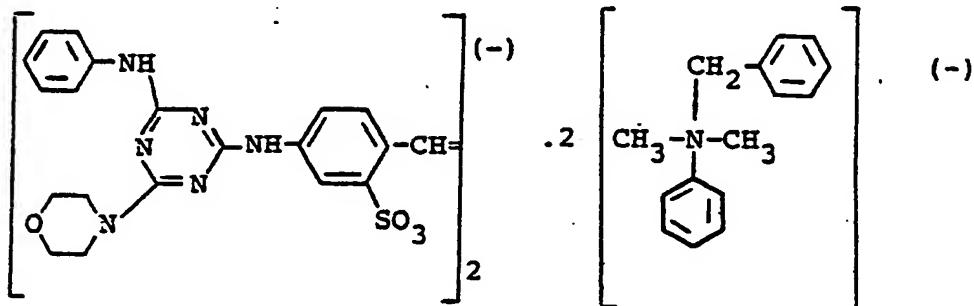
steht.

3) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

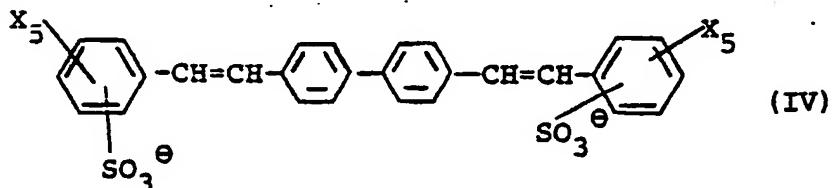
4) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel



enthalten.

5 5) Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aufhellersalze solche der angegebenen Formel enthalten, worin

A für einen Rest der Formel

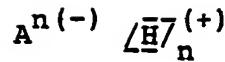


10 und

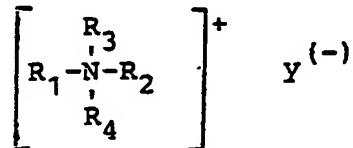
X_5 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Sulfo bedeuten.

6) Verfahren zur Herstellung von Spinnmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man optische Aufheller der Formel

15



bzw. deren wasserlösliche Salze mit n Äquivalenten einer basischen Stickstoffverbindung der Formel



5 worin Y ein farbloses, nicht fluoreszierendes, wasserlöslichemachendes Anion oder OH^- bedeutet, umsetzt, das dabei anfallende, in Wasser praktisch unlösliche Aufhellersalz isoliert und in eine Viskosespinnmasse einarbeitet.

10 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das schwerlösliche Aufhellersalz in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.

15 8) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den optischen Aufheller zusammen mit der basischen Stickstoffverbindung und den oberflächenaktiven Stoffen einer Naßzerkleinerung unterwirft.